

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

~~2000-191356~~

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
C08L 33/06  
// C04B103:40

(21)Application number : 10-376862

(71)Applicant : NIPPON SHIKA KK

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : AMETANI TOSHIHIKO

IKEDA AKIRA

IMAMURA JUN

KOBAYASHI ATSUSHI

SAITO MASARU

WERNHER M DANZINGER

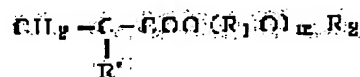
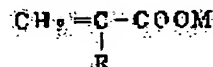
TOMOYOSE SATORU

## (54) CEMENT DISPERSANT AND CONCRETE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cement dispersant which satisfies water reducing performance, slump flow retentivity and strength exhibiting property by mixing the adduct compound of a polyamide polyamine with a alkylene oxide, (meth)acrylic salt, and (meth)acrylic esters of polyethylene glycols in a specific ratio.

SOLUTION: The cement dispersant is based on a water-soluble amphoteric copolymer obtained by copolymerizing 10-40 wt.% polyamide polyamine or its alkylene oxide adduct (A), 10-40 wt.% (meth)acrylic acid or its salt (B) represented by formula I (where R is H or methyl; and M is H, an alkali metal, ammonium or an alkanolammonium) and 50-80 wt.% polyalkylene glycol ester of (meth)acrylic acid (C) represented by formula II [where R' is H or methyl; R1 is a 2-4C alkylene; R2 is H or a 1-4C alkyl; and (m) is 1-100].



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3336456

[Date of registration]

09.08.2002

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3336456号

(P3336456)

(45) 発行日 平成14年10月21日 (2002. 10. 21)

(24) 登録日 平成14年 8 月 9 日 (2002. 8. 9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 24/26

C 0 4 B 24/26

D

E

F

28/02

28/02

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

【特願平10-376862】

(22) 出願日

平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(65) 公開番号

【特開2000-191356(P2000-191356A)】

(43) 公開日

平成12年 7 月11日 (2000. 7. 11)

審査請求日

平成12年10月30日 (2000. 10. 30)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 591037960

日本シーカ株式会社

神奈川県平塚市長瀬 1 - 1

(72) 発明者 雨谷 俊彦

神奈川県横浜市旭区笹野台 4 - 9 - 32

(72) 発明者 池田 亮

千葉県船橋市宮本 5 - 12 - 11 - 103

(72) 発明者 今村 順

神奈川県平塚市中原下宿 891 - 9

(72) 発明者 小林 篤

神奈川県平塚市真土 71 - 1 - 101

(72) 発明者 斉藤 賢

神奈川県横浜市戸塚区上倉田 448 - 303

(74) 代理人 100068618

弁理士 粂 経夫 (外 1 名)

審査官 武重 竜男

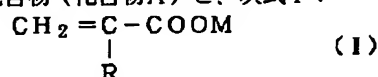
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

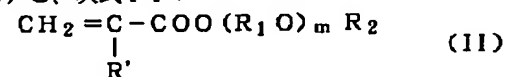
【請求項 1】 ポリアルキレンポリアミン 1. 0 モルと二塩基酸または二塩基酸と炭素原子数 1 ないし 4 の低級アルコールとのエステル 0. 8 ~ 0. 95 モルとアクリル酸もしくはメタクリル酸またはアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素原子数 1 ないし 4 の低級アルコールとのエステル 0. 05 ~ 0. 18 モルを縮合させたポリアミドポリアミンのアミノ残基 1 当量に対して炭素原子数 2 ないし 4 のアルキレンオキサライド 0 ~ 8 モルを付加させた化合物 (化合物 A) と、次式 I :



(式中、R は水素原子またはメチル基を表し、M は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基またはアルカノ-

2

ルアンモニウム基を表す) で表される化合物 (化合物 B) と、次式 II :



(式中、R' は水素原子またはメチル基を表し、R<sub>1</sub> は炭素原子数 2 ないし 4 のアルキレン基を表し、R<sub>2</sub> は水素原子または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し、そして m は 1 ないし 100 の整数を表す) で表される化合物 (化合物 C) とを、化合物 A : 化合物 B : 化合物 C = 10 ~ 40 重量% : 10 ~ 40 重量% : 50 ~ 80 重量% の割合で共重合させた水溶性両性型共重合体を主成分とすることを特徴とするセメント分散剤。

【請求項 2】 超高性能コンクリート組成物に配合される請求項 1 記載のセメント分散剤。

【請求項3】 請求項1記載のセメント分散剤を含有することを特徴とするコンクリート組成物。

【請求項4】 超高性能コンクリート用である請求項3記載のコンクリート組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物に関する。より詳しくは本発明は、セメント粒子の分散効果とその持続性に優れ、それにより減水性が大きくスランブフローの持続性が長い作業性に優れ、硬化後の強度発現が良好であるセメント分散剤、特に超高性能コンクリートに適するセメント分散剤、および該分散剤を含む超高性能コンクリート組成物等のコンクリート組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、セメント分散剤としては、ポリメラミンスルホネート、リグニンスルホネート、オレフィンとマレイン酸の共重合体等のポリカルボン酸系分散剤等が使用されてきた。しかしながら、これらの化合物ではスランブフローの持続性に代表される効果の持続性に問題があるばかりでなく、現在および今後の超高性能コンクリートへの使用にも問題があった。これらの問題を解決するために非イオン性基を導入した新しいタイプのポリカルボン酸系のセメント分散剤が積極的に提案されている。例えば、特開平1-226757号公報には（メタ）アクリル酸塩、（メタ）アクリルスルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテルのモノアクリル酸エステルまたはポリプロピレングリコールアルキルエーテルのモノアクリル酸エステルの共重合体が開示されている。しかし、該公報に開示のものを含むこれまでのセメント分散剤には、それを配合しコンクリートとして使用する場合、減水性、スランブフローの持続性、強度発現性等の全てを満足するものは依然としてなかった。従って、当業界には減水性、スランブフローの持続性、強度発現性等を満足する、超高性能コンクリートにも適用可能なセメント分散剤に対する強い要望がある。

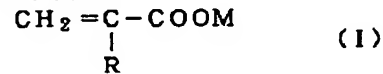
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような状況を考慮してなされたものであり、従来のセメント分散剤が有する問題点を解決する、すなわち減水性、スランブフローの持続性、強度発現性等を全て満足するセメント分散剤および該分散剤を含むコンクリート組成物を提供することを課題とする。

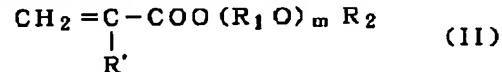
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の3成分の有機物質からなる共重合体が所望の効果を奏することを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、ポ

リアルキレンポリアミン1.0モルと二塩基酸または二塩基酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル0.8~0.95モルとアクリル酸もしくはメタクリル酸またはアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル0.05~0.18モルを縮合させたポリアミドポリアミンのアミノ残基1当量に対して炭素原子数2ないし4のアルキレンオキサイド0~8モルを付加させた化合物（化合物A）と、次式I：



（式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基またはアルカノールアンモニウム基を表す）で表される化合物（化合物B）と、次式II：



（式中、R'は水素原子またはメチル基を表し、R<sub>1</sub>は炭素原子数2ないし4のアルキレン基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子または炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し、そしてmは1ないし100の整数を表す）で表される化合物（化合物C）とを、化合物A：化合物B：化合物C=10~40重量%：10~40重量%：50~80重量%の割合で共重合させた水溶性両性型共重合体を主成分とすることを特徴とするセメント分散剤に関する。本発明はまた、超高性能コンクリート組成物に配合される上記本発明のセメント分散剤に特に関する。なお、本発明のセメント分散剤は通常のコンクリートの配合技術により汎用の高性能AE減水剤の使用領域でも使用できるものである。さらに本発明は、上記本発明のセメント分散剤を含有することを特徴とするコンクリート組成物、そして特に超高性能コンクリート用である該コンクリート組成物に関する。なお、本明細書において「超高性能コンクリート」とは当該分野で一般に使用および理解されているようなものを意味し、相当に広範囲のものを包含するが、例えば従来のコンクリートに比べ水使用量が少ない場合でも従来と同等ないしはより高い強度を示すもの、より具体的には水/バインダー比が20%以下、特に12%程度であっても通常の使用に支障をきたすことのないワーカビリティを有する生コンクリートが得られ、かつ硬化後、150N/mm<sup>2</sup>以上の圧縮強度を示すもの等である。

【0005】本発明において使用される化合物Aは上記したように、ポリリアルキレンポリアミン（化合物a）と二塩基酸または二塩基酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステル（化合物b）とアクリル酸もしくはメタクリル酸またはアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素原子数1ないし4の低級アルコールとのエステ

5

ル（化合物c）とを特定の割合で縮合させたポリアミドポリアミンに、アルキレンオキサイド（化合物d）を特定量付加させた化合物である。化合物aのポリアルキレンポリアミンとして、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジプロビレントリアミン、トリプロビレンテトラミン、テトラプロビレンペンタミン等を挙げることができるが、効果と経済性の点からジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が好ましい。化合物bの二塩基酸およびその炭素原子数1ないし4の低級アルコールエステルとして、例えばマロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、フタル酸、アゼライン酸、セバチン酸、またはこれらの炭素原子数1ないし4の低級アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたは存在する場合にはそれらの異性体とのエステルを挙げることができる。その中でも効果と経済性の点からアジピン酸が最も好ましい。化合物cの

10 アクリル酸またはメタクリル酸およびその炭素原子数1ないし4の低級アルコールエステルとして、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル等が挙げられる。上記の化合物a、bおよびcの3成分からなるポリアミドポリアミンは公知の縮重合技術により容易に得ることができる。また、ポリアミドポリアミンのアミノ残基に付加させる化合物dである炭素原子数2ないし4のアルキレンオキサイドとはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドまたはブチレンオキサイドである。これらアルキレンオキサイドは1種類のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0006】ポリアミドポリアミンの製造、すなわち化合物a、bおよびcの縮重合反応には、例えば、最初に化合物aと化合物bのみを縮重合させ、しかる後に一塩基酸である化合物cを加えて更に縮重合を継続させる2段反応法、または最初から化合物a、bおよびcを同時に混合して縮重合を行わせる一括反応法等がある。しかしながら、いずれの方法を用いるにしてもこの縮重合反応すなわちアミド化反応はアミド交換反応と並行して進行するため、最終的には化合物cに由来するアクリル酸残基またはメタクリル酸残基はポリアミド鎖の末端に位置することになり、同じ結果を与えるとみなしてよい。

【0007】次に、ポリアミドポリアミンを構成する上記3成分の反応モル比について説明する。化合物a（ポリアルキレンポリアミン）1モルに対する化合物b（二塩基酸またはそのエステル）の反応比は0.8～0.95モルである。この範囲のモル比で反応させた化合物aと化合物bの縮重合物は平均的には（ポリアルキ

6

レンポリアミン5モル：二塩基酸4モル）～（ポリアルキレンポリアミン20モル：二塩基酸19モル）の縮重合によって構成される一定範囲の鎖長を有するポリアミドとなり、このことより、これを用いて得られる分散剤は高い減水性およびスランプフローの持続性を発揮している。このポリアミドの鎖長がこれよりも短い場合（上記反応比が0.8モル未満の場合）には、それを使用して得られる分散剤では、スランプフローの保持性が極端に低下する。鎖長がこれより長い場合（上記反応比が0.95モルを超える場合）には減水性がかなり低下し、好ましくない。

【0008】本発明に係わるポリアミドポリアミンは1分子当たり0.25モル〔a：b：c＝1.0：0.8：0.05（モル）の場合〕から、3.6モル〔a：b：c＝1.0：0.95：0.18（モル）の場合〕のアクリル酸残基またはメタクリル酸残基を有するが、効果の面から好ましい範囲は0.5～2.0モルである。この値が0.25モルを下回る場合（例えばa：b＝1.0：0.8であって、化合物aに対する化合物cの量比が0.05未満の場合）には、これから得られる化合物Aが最終共重合体に組み込まれる割合が低下し、セメント分散剤としての性能を著しく低下させる。一方3.6モルを超えると（例えばa：b＝1.0：0.95であって、化合物aに対する化合物cの量比が0.18を超える場合）、共重合体が三次元構造をとり過ぎてしまい十分な効果が得られない。

【0009】ポリアミドポリアミンに付加させるアルキレンオキサイドの量はポリアミドポリアミンのアミノ残基1当量に対し0～8モルである。8モルを超えると化合物Aの分子量が大きくなるためにカチオン当量が低下し、本発明の両性型ポリマーとしての十分な効果が得られない。本発明において、上記アルキレンオキサイドの付加は行われることが好ましく、その量は好ましくはポリアミドポリアミンのアミノ残基1当量に対し0.5～6.0、特に好ましくは1.0～5.5である。

【0010】本発明において使用される化合物Bは、例えばアクリル酸もしくはメタクリル酸またはそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、またはトリエタノールアミン塩類を挙げることができるが、性能および経済性の面からナトリウムおよびアンモニウム塩が好ましい。

【0011】本発明において使用される化合物Cは、例えばメトキシポリエチレングリコールのメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、エトキシポリエチレングリコールのメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、メトキシポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール共重合体のメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのモノアクリル酸またはモノメタクリル酸エステル等が挙げら

50

れる。

【0012】本発明における水溶性両性型共重合体の製造は化合物A、化合物Bおよび化合物Cを使用して従来公知の方法により容易に実施され得る。ここで、本発明の上記共重合体における化合物A：化合物B：化合物Cの共重合割合は10～40：10～40：50～80の範囲であり、重量を基準として合計が100となるように適宜選択される。この範囲外であると、次に述べるような効果が得られない。このようにして得られた本発明における水溶性両性型共重合体は、セメント分散剤として極めて優れた減水性とスランブフローの持続性が長いという特徴を有し、従来使用された提案されているセメント分散剤では得られなかった性能を発揮することが可能である。これらの効果は共重合体の分子構造中のカルボキシル基（アニオン性基）、ポリアルキレンポリアミド基（カチオン性基）およびアルコキシポリアルキレングリコール基からなる非イオン性親水性基を併せ持つことによりもたらされると考えられるが、このような特異的構造を有する共重合体を使用することが本発明の根幹をなすものである。特に前記の特定のアミド基を有するカチオン性基を有する共重合体は、これまで提案されたことのないものであり、しかも予測し得なかった顕著な効果を奏することは、驚くべきことであると言える。なおセメント分散剤用共重合体成分としてポリアミドポリアミンを組み込んだ例として特開平7-33496号公報に開示の技術があるが、該技術において規定された範囲のポリアミドポリアミンを用いた共重合体は、コンクリートの水／セメント比または水／バインダー比が30%以下では減水性、スランブフローの持続性、硬化性等の点で限界があり、本発明のような優れた減水性やスランブフローの保持性が得られない。

【0013】一般的に、セメント粒子等の表面がプラス電荷を帯びた物質を分散させ、かつ少量の水の介在で流動性を保たさせるためには、分散剤として分子中にアニオン性基を多く持つポリマー系化合物の使用が有効であることが知られている。ポリマーのアニオン部分が粒子に吸着しプラス電荷を中和し、さらに吸着したポリマーはマイナス電荷の電氣的斥力により、良好な分散系が得られることは公知であるし、また粒子間に働く電氣的斥力が強いほど分散系の流動性がよくなることも一般的に論じられている。例えばβ-ナフタレンスルホン酸フォルマリン高縮合物等はアニオン性基であるスルホン酸基が、そして低級α-オレフィン／無水マレイン酸共重合体の塩やポリアクリル酸ソーダはアニオン性基であるカルボキシル基が作用していることは明白である。また、（メタ）アクリル酸／アルコキシポリエトキシ（メタ）アクリレート共重合体等は、カルボキシル基とバルキーなアルコキシポリアルキレングリコール基が粒子間に作用し分散と流動性を発揮できると云われている。しかしこれら従来の化合物では超高性能コンクリートのよ

うに水量が少ない場合には流動効果に限界が見られるし、スランブフローの保持性の問題は解決できないのが現状である。また初期の流動性を得るため、過剰添加することも考えられるが、この場合凝結が極端に遅くなり、硬化不良となる可能性が高く、構造物用コンクリートとして論外である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明者らは数多くの共重合体についての研究を重ねた結果、従来化合物の性能を遥かに凌ぐ本発明に係わる共重合体を発見するに到ったが、現在そのメカニズムについて解明を試みている。本発明に係わる水溶性両性型共重合体のポリカルボキシル基がセメント粒子の電荷の中和および粒子間での電氣的斥力に関与していると考えられるし、本発明の特定のアミド基を有するカチオン性基部分が何らかの電荷調整的作用をし、ポリアミドポリアミン基の末端水酸基がスランブフローの保持性に大きく影響していると推察している。また、本発明の化合物を構成するカルボキシル基、アルコキシポリアルキレングリコール基およびポリアミドポリアミン基はそれぞれに分散系において良好な効果を果たす役割を十分に担っており、かつ、これらの間に相乗作用が働き飛躍的な効果を発揮していると推察している。

【0015】本発明の水溶性両性型共重合体からなるセメント分散剤はコンクリートの材料を含めた配合条件によりその添加量は変わるが、セメントに対し固形分換算で通常0.1～1.5%程度添加される。すなわち減水性、スランブフロー保持性を得るためには、添加量が多いほど良いが、多過ぎると凝結遅延を起こし最悪の場合硬化不良となる。使用する方法は一般のセメント分散剤の場合と同じであり、コンクリート混練時に原液添加するか、予め混練水に希釈して添加する。あるいはコンクリートまたはモルタルを練り混ぜた後に添加し再度均一に混練しても良い。本発明は上記本発明のセメント分散剤を含有するコンクリート組成物をも提供する。ここで、セメント分散剤以外の成分は従来慣用のコンクリート用成分であり、セメント、例えば普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、低熱・中庸熱ポルトランドセメントまたは高炉セメント等、骨材、すなわち細骨材および粗骨材、混和材、例えばシリカフェューム、炭酸カルシウム粉末、スラグ粉末、膨張材および水を挙げることができる。また、本発明の分散剤以外の慣用の分散剤、減水剤、空気連行剤、消泡剤等も適宜配合し得ることはいうまでもない。それら各成分の配合割合は選択された成分の種類や使用目的に応じて容易に決定され得る。

【0016】

【実施例】次に実施例に基づいて本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【0017】1. 水溶性両性型共重合体の合成

## 実施例1

攪拌器付き反応容器にジエチレントリアミン103g (1.0モル)、アジピン酸125g (0.86モル)を仕込み、窒素の導入による窒素雰囲気下で攪拌混合する。150℃になるまで昇温し縮重合に伴う反応生成物の水を除きながら、酸価が18となるまで20時間反応させた。次にハイドロキノンメチルエーテル0.3g、メタクリル酸12.3g (0.14モル)を仕込み、同温度(150℃)で10時間反応させた。これにより反応留出水の合計32gと共にポリアミドポリアミン209g (融点110℃、酸価19)を得た。このポリアミドポリアミン全量の水503gに溶解させ温度50℃となるまで昇温した。同温度(50℃)でエチレンオキサイド127g (未反応アミノ基を含めた総アミノ残基に対し2.0モル相当)を2時間かけて逐次導入し、2時間の熟成を行った。これにより本発明の化合物A-1 (固形分40%) 839gを得た。次に、攪拌器付き反応容器に水1270gを仕込み、窒素を導入し合成系内を窒素雰囲気とし温度90℃になるまで昇温した。また化合物A-1を500g、メタクリル酸ナトリウム塩 (化合物B) 200gおよびメトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート (化合物C、分子量2000) 600gの混合物 (固形分を重量比で表すと化合物A/化合物B/化合物C=20重量部/20重量部/60重量部)を20重量部/20重量部/60重量部/60重量部の割合で合計100重量部)と5%チオグリコール酸アンモニウム水溶液400gと、5%過硫酸アンモニウム水溶液400gの3液を、合成系内へ2時間かけて同時に滴下した。滴下終了後さらに5%過硫酸アンモニウム水溶液100gを30分かけて滴下し、その後2時間熟成を行い、水溶性両性型共重合体 (実施例1) を3470g得た。この共重合体 (実施例1) はGPC分子量測定により重量平均分子量が32000の共重合体であった。なおその測定条件は以下のとおりである：

カラム：OHPak SB-802HQ, OHPak SB-803HQ, OHPak SB-804HQ (昭和電工製)  
 溶離液：50mM硝酸ナトリウム水溶液とアセトニトリルの比80:20  
 検出器：示差屈折計  
 検量線：ポリエチレングリコール。

【0018】実施例2～9

表1に示す出発物質を用い、実施例1と同様な方法でポリアミドポリアミンアルキレンオキサイド付加物である化合物A-2～A-7を得た。また表2に示される化合物A、化合物Bおよび化合物Cを用い実施例1と同様な方法で共重合を行い水溶性両性型共重合体 (実施例2～9) を得た (ただし、得られた共重合体は固形分30%になるよう水分を調整した)。

【0019】

【表1】

化合物A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
(a) DETA <sup>*2</sup>	1.00	1.00	1.00	—	—	1.00	1.00
TETA <sup>*3</sup>	—	—	—	1.00	1.00	—	—
(b) アジピン酸	0.86	0.91	0.83	0.88	0.91	0.80	0.88
中間縮合物酸価 <sup>*4</sup>	18	19	15	20	20	21	18
(c) アクリル酸	—	0.09	—	0.14	0.10	—	0.10
メタクリル酸	0.14	—	0.17	—	—	0.16	—
最終縮合物酸価 <sup>*5</sup>	19	19	17	19	21	20	17
(d) エチレンオキサイド	2.0	2.0	5.0	3.0	2.0	1.0	3.0
プロピレンオキサイド	—	2.0	—	1.0	—	2.0	—

<sup>\*1</sup> 表中の化合物Aを製造するために使用される成分(a)～(d)は上記した化合物a～dに相当し、各数値は構成モル比を表す。

<sup>\*2</sup> ジエチレントリアミン

<sup>\*3</sup> トリエチレンテトラミン

<sup>\*4</sup> 化合物aと化合物bとの縮合物 (中間縮合物) の酸価

<sup>\*5</sup> 化合物aと化合物bと化合物cとの縮合物 (最終縮合物) の酸価

※ ※【表2】

【0020】

実施例1～9<sup>\*1</sup>

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

11	(6)								12
化合物A									
A-1	20	-	-	-	-	-	-	-	-
A-2	-	20	-	-	-	-	-	-	-
A-3	-	-	15	-	-	-	-	-	-
A-4	-	-	-	30	-	-	-	25	-
A-5	-	-	-	-	25	-	-	-	13
A-6	-	-	-	-	-	33	-	-	-
A-7	-	-	-	-	-	-	20	-	-
化合物B									
アクリル酸Na	-	20	27	-	-	12	-	-	-
アクリル酸NH <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	15	-	-
メタクリル酸Na	20	-	-	15	20	-	-	20	14
化合物C									
C-1 <sup>*2</sup>	-	60	-	-	-	-	-	-	-
C-2 <sup>*3</sup>	-	-	-	55	-	-	-	-	-
C-3 <sup>*4</sup>	-	-	58	-	-	-	-	55	-
C-4 <sup>*5</sup>	60	-	-	-	55	-	-	-	-
C-5 <sup>*6</sup>	-	-	-	-	-	55	-	-	73
C-6 <sup>*7</sup>	-	-	-	-	-	-	65	-	-
共重合体の重量平均 分子量 (×10 <sup>3</sup> )	32.0	35.1	42.5	35.3	37.5	30.7	47.2	44.2	38.5

<sup>\*1</sup> 表中の化合物A～Cの値は固形分を基準とした構成重量部である。

<sup>\*2</sup> メトキシポリエチレングリコールアクリレート (分子量400)

<sup>\*3</sup> メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量1000)

<sup>\*4</sup> メトキシポリエチレングリコールアクリレート (分子量2000)

<sup>\*5</sup> メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量2000)

<sup>\*6</sup> プロポキシポリエチレングリコールアクリレート (分子量3000)

<sup>\*7</sup> メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量3000)

#### 【0021】比較例1～4

ポリアルキレンポリアミンと二塩基酸および(メタ)アクリル酸の反応割合を本発明の範囲外としたことを除いて実施例1に示す方法と同様にして縮合化合物を合成した(化合物A'-1～化合物A'-4)。表3にこの合成例を示す。次いでこれらの化合物A'-1～A'-4\*

\*と化合物Bおよび化合物Cとを共重合させ、水溶性両性型共重合体(比較例1～6)を得た。表4にはその合成例を示す。

#### 【0022】

#### 【表3】

化合物A'-1～A'-4 (比較化合物) の合成例<sup>\*1</sup>

比較化合物A'	A'-1	A'-2	A'-3	A'-4
(a) DETA <sup>*2</sup>	1.00	1.00	-	1.00
TETA <sup>*3</sup>	-	-	1.00	-
(b) アジピン酸	0.60	0.80	0.70	0.97
中間縮合物酸価 <sup>*4</sup>	18	19	20	23
(c) メタクリル酸	0.75	0.50	0.50	0.04
最終縮合物酸価 <sup>*5</sup>	17	18	18	25
(d) エチレンオキサイド	2.0	5.0	3.0	2.0

<sup>\*1</sup> 表中の化合物A' を製造するために使用される成分(a)～(d)は上記した化合物a～dに相当し、各数値は構成モル比を表す。

- <sup>22</sup> ジエチレントリアミン  
<sup>23</sup> トリエチレンテトラミン  
<sup>24</sup> 化合物aと化合物bとの縮合物（中間縮合物）の酸価  
<sup>25</sup> 化合物aと化合物bと化合物cとの縮合物（最終縮合物）の酸価

【0023】

\* \* 【表4】

比較例1～6<sup>21</sup>

比較例番号	1	2	3	4	5	6
化合物A'						
A' - 1	20	-	-	-	-	-
A' - 2	-	15	-	-	-	-
A' - 3	-	-	15	-	-	-
A' - 4	-	-	-	20	-	-
化合物B						
メタクリル酸Na	20	25	25	25	40	35
化合物C						
C - 1 <sup>22</sup>	60	-	-	-	-	-
C - 2 <sup>23</sup>	-	-	60	-	60	-
C - 3 <sup>24</sup>	-	60	-	-	-	-
C - 4 <sup>25</sup>	-	-	-	55	-	65

共重合体の重量平均 47.3 49.7 39.5 40.5 42.5 38.7  
 分子量 (×10<sup>3</sup>)

<sup>21</sup> 表中の化合物A'、化合物Bおよび化合物Cの値は固形分を基準とした構成重量部である。

<sup>22</sup> メトキシポリエチレングリコールアクリレート（分子量400）

<sup>23</sup> メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（分子量1000）

<sup>24</sup> メトキシポリエチレングリコールアクリレート（分子量2000）

<sup>25</sup> メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（分子量2000）

【0024】II. 試験例1：超高性能コンクリートでの水溶性両性型共重合体の評価

本試験例では超高性能コンクリートとして「生コンクリート製造後2時間は60cm以上のスランブフローを材料分離することなく示し、24時間以内に凝結が始まるもので、91日の圧縮強度が150N/mm<sup>2</sup>以上」のものを対象として試験を行った。ここではセメントと併用する粉末としてシリカフュームを用い（両者を併せてバインダーと呼ぶ）、水/バインダー比が16%と12%の条件下で表5に示すコンクリート配合を用いて水溶性両性型共重合体の試験を行った。コンクリートの練混ぜは50リットル強制二軸練りミキサーを使用し、セメント、シリカフューム、細骨材、粗骨材、1/2量の水溶性両性型共重合体セメント分散剤を溶解した水を加え60秒間練り混ぜた後、残りの水溶性両性型共重合体を加え150秒間練り混ぜた。コンクリート排出後、排出直後、1時間後、2時間後のスランブ、スランブフロー、外観の良否を測定し、また20℃の恒温室に放置し所定時間以内に凝結が始まるか否かを調べ、さらに91

日後の圧縮強度も併せて測定した。スランブはJIS A-1101、スランブフローはJASS5-T503、圧縮強度はJIS A-1108に準じて測定した。なお水溶性両性型共重合体のバインダーに対する添加量は直後のスランブフローが約65cmになるよう決定し、表6の比較例5および6ならびに表7の比較例3および4のように添加量を増やしても頭打ちになる場合には65cm以下の添加量で試験を行った。表6に示す結果から明らかなように、実施例1～9の水溶性両性型共重合体は水/バインダー比が16%と極端に水量の少ない条件下でも状態の良いコンクリートが得られ、また作業性の目安である60cm以上のスランブフローが2時間以上確保できた。さらに24時間以内で凝結が始まるため、硬化に対しても全く問題がなかった。表7にはコンクリート工学の常識を遥かに越えた水/バインダー比が12%での試験結果を示すが、本発明の水溶性両性型共重合体により状態の良いコンクリートが得られ、また作業性の目安となる60cm以上のスランブフローが2時間以上得られた。さらに24時間以内で凝結が始ま



るため、硬化に対しても全く問題がなく、本発明による \* [0025]  
水溶性両性型共重合体のコンクリート工学に対する寄与 [表5]  
は多大であることが判明した。 \*

コンクリートの配合 (単位: kg/m<sup>3</sup>)

配合番号	配合-1	配合-2
W/B (%)	16.0	12.0
水 <sup>*1</sup>	140	150
セメント <sup>*2</sup>	788	1125
シリカフューム <sup>*3</sup>	88	125
細骨材 <sup>*4</sup>	529	381
粗骨材 <sup>*5</sup>	970	765

<sup>\*1</sup> 水道水

<sup>\*2</sup> 配合-1では中熱ポルトランドセメント (比重3.21)

配合-2では低熱ポルトランドセメント (比重3.22)

<sup>\*3</sup> マイクロシリカ (エルケム社製) (比重2.20)

<sup>\*4</sup> 君津産陸砂 (比重2.63)

<sup>\*5</sup> 下松市産砕石 (比重2.74)

[0026]

※ ※ [表6]

コンクリート試験結果 [コンクリート配合-1 (W/B=16%) を用いた場合]  
]

試験 番号	共重合 体番号	添加 量 <sup>*1</sup>	スランブ (cm) <sup>*2</sup>			スランブフロー (cm) <sup>*2</sup>		
			直後	1時間	2時間	直後	1時間	2時間
1	実施例1	0.90	≥25	≥25	≥25	66.0	64.5	62.5
2	実施例2	1.00	≥25	≥25	≥25	65.0	63.0	61.5
3	実施例3	1.10	≥25	≥25	≥25	64.0	62.0	60.5
4	実施例4	1.10	≥25	≥25	≥25	65.5	64.5	63.5
5	実施例5	0.90	≥25	≥25	≥25	65.5	63.5	61.5
6	実施例6	0.90	≥25	≥25	≥25	66.0	64.0	61.5
7	実施例7	0.90	≥25	≥25	≥25	65.5	63.5	62.5
8	実施例8	1.10	≥25	≥25	≥25	65.0	64.5	63.0
9	実施例9	0.90	≥25	≥25	≥25	66.5	63.5	60.0
10	比較例1	1.50	≥25	≥25	21	65.5	53.0	36.0
11	比較例2	2.00	≥25	n.d.	n.d.	63.5	n.d.	n.d.
12	比較例3	1.80	≥25	19	12	62.0	34.5	24.5
13	比較例4	2.00	≥25	n.d.	n.d.	63.5	n.d.	n.d.
14	比較例5	2.50	15	n.d.	n.d.	35.0	n.d.	n.d.
15	比較例6	2.80	17	n.d.	n.d.	36.0	n.d.	n.d.

<sup>\*1</sup> バインダーに対するセメント分散剤の添加量 (固形分) を示し、単位は重量  
%。

<sup>\*2</sup> 数値は全てスランブまたはスランブフローの値を示すが (単位: cm)、「  
n.d.」とあるのは、細骨材・粗骨材の分離が甚だしく測定できなかったことを意  
味する。

(表6つづき)

試験 番号	共重合 体番号	17			圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
		外観 <sup>*)</sup>	凝結 <sup>*)</sup>		
1	実施例1	○	あり		184
2	実施例2	○	あり		180
3	実施例3	○	あり		182
4	実施例4	○	あり		178
5	実施例5	○	あり		185
6	実施例6	○	あり		185
7	実施例7	○	あり		173
8	実施例8	○	あり		180
9	実施例9	○	あり		178
10	比較例1	○	あり		170
11	比較例2	××	あり		—
12	比較例3	×	なし		160
13	比較例4	××	なし		—
14	比較例5	××	なし		—
15	比較例6	××	なし		—

<sup>\*)</sup> コンクリートの状態が良好であるものを「○」、細骨材・粗骨材の分離気味のものを「×」、明らかな材料分離を起こしているものを「××」で示す。

<sup>\*)</sup> 24時間以内に凝結が開始されたものを「あり」、開始されなかったものを「なし」と表示する。

[0027]

\* \* 【表7】

コンクリート試験結果〔コンクリート配合-2 (W/B=12%) を用いた場合〕

試験 番号	共重合 体番号	添加 量 <sup>*)</sup>	スランブ (cm)			スランブフロー (cm) <sup>**)</sup>		
			直後	1時間	2時間	直後	1時間	2時間
21	実施例1	2.50	≥25	≥25	≥25	64.5	62.5	60.0
22	実施例2	2.70	≥25	≥25	≥25	66.0	63.0	60.5
23	実施例4	2.50	≥25	≥25	≥25	64.0	62.0	60.5
24	実施例5	2.75	≥25	≥25	≥25	65.0	62.0	60.0
25	比較例1	3.50	≥25	≥25	≥25	64.5	59.0	42.0
26	比較例3	4.00	18	11	4	28.5	22.5	—
27	比較例4	4.50	16	8	2	26.0	—	—

<sup>\*)</sup> バインダーに対するセメント分散剤の添加量 (固形分) を示し、単位は重量%。

<sup>\*\*)</sup> 「—」の表記は測定に意味がないので中止したことを示す。

(表7つづき)

試験 番号	共重合 体番号	外観 <sup>*)</sup>	凝結 <sup>*)</sup>	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
21	実施例1	○	あり	172
22	実施例2	○	あり	175
23	実施例4	○	あり	166
24	実施例5	○	あり	165

19

20

25	比較例1	×	なし	165
26	比較例3	×	なし	145
27	比較例4	×	なし	130

※ コンクリートの状態が目視で良好であるものを「○」、細骨材・粗骨材の混合が不均一であるものを「×」で示す。

※ 24時間以内に凝結が開始されたものを「あり」、開始されなかったものを「なし」と表示する。

【0028】111. 試験例2：高性能AE減水剤としての水溶性両性型共重合体の評価

本発明の水溶性両性型共重合体は超高性能コンクリート用のみならずJIS-A6204に規定される高性能AE減水剤としてのコンクリートの水量の使用限界、ないしはそれ以上の領域において試験された。ここでは水/セメント比が28%の条件下で表8に示すコンクリート配合を用いて本発明の水溶性両性型共重合体および特開平7-33496号公報の実施例1に記載された共重合体を比較例7として試験を行った。コンクリートの練混ぜは50リットル強制二軸練りミキサーを使用し、セメント、細骨材、粗骨材、および被試共重合体を溶解した水の全材料を加え90秒間練り混ぜた。コンクリートを

排出後、排出直後、30分後、1時間後のスランプ、ス\*

\*ランブフロー、外観の良否を測定し、20℃の恒温室に10 放置し10時間以内に凝結の始発が始まるか否かを調べた。表9に示す結果から明らかなように、本発明により得られる水溶性両性型共重合体は超高性能コンクリートに対してだけでなく、JIS-A6204に規定される高性能AE減水剤の使用上限ないしはそれ以上の領域での生コンクリートにも好適に使用できる。これに対し、本発明の共重合体とは化合物Aが異なる比較例7では1時間後のスランプ、スランプフローが共に極端に低下し、外観は不良で、しかも硬化に問題があった。上記の本発明による効果は当該分野の従来技術から到底予測できなかった程度に顕著なものである。

【0029】

【表8】

配合番号	配合-3
W/C (%)	28.0
水 <sup>※1</sup>	165
セメント <sup>※2</sup>	590
細骨材 <sup>※3</sup>	647
粗骨材 <sup>※4</sup>	964

※1 水道水

※2 三銘柄等量配合の普通ポルトランドセメント（比重3.16）

※3 君津産陸砂（比重2.63）

※4 鳥形山産石灰碎石（比重2.70）

【0030】

※ ※【表9】

コンクリート試験結果（コンクリート配合-3を用いた場合）

試験 番号	共重合 体番号	添加 量 <sup>※1</sup>	スランプ (cm)			スランプフロー (cm)		
			直後	30分	1時間	直後	30分	1時間
31	実施例1	0.40	≥25	≥25	≥25	63.0	64.0	61.5
32	実施例5	0.40	≥25	≥25	≥25	65.0	63.0	60.5
33	比較例7	0.60	≥25	≥25	19	66.0	54.0	35.0

※1 バインダーに対するセメント分散剤の添加量（固形分）を示し、単位は重量%。

（表9つづき）

21  
試験 共重合 外観<sup>22</sup> 凝結<sup>23</sup>  
番号 体番号

22

31	実施例1	○	あり
32	実施例5	○	あり
33	比較例7	×	なし

<sup>22</sup> コンクリートの状態が目視で良好であるものを「○」、細骨材・粗骨材の混合が不均一であるものを「×」で示す。

<sup>23</sup> 10時間以内に凝結が開始されたものを「あり」、開始されなかったものを「なし」と表示する。

【0031】

【発明の効果】以上詳細に記載したように、本発明のセメント分散剤は、減水性が非常に高く、スランブフローの保持性に非常に優れたものであり、通常のコンクリートのためのセメント分散剤としてはもちろん、特に高流動コンクリートに代表される超高性能コンクリートのための分散剤として好適である。また本発明における上記水溶性両性型共重合体は高性能A E減水剤等としても好\*

\*適に使用できる。上記の優れた特性を有する本発明のセメント分散剤が配合された本発明のコンクリート組成物は、減水性、スランブフロー持続性および強度発現性等が非常に良好であるため、現場作業性に優れるものである。このように、本発明は当該分野で切望されていた分散剤ないしは減水剤を提供するものであり、当該分野への寄与は多大である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
C 0 8 L 33/06  
// C 0 4 B 103:40

F I  
C 0 8 L 33/06  
C 0 4 B 103:40

(72)発明者 ヴェルンヘル エム. ダンジンガー  
神奈川県平塚市宝町5-24-503  
(72)発明者 友寄 哲  
神奈川県茅ヶ崎市浜之郷688-1

(56)参考文献 特開 平7-33496(JP, A)






(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C04B 24/26

1. JP.3336456.B

**CEMENT DISPERSANT AND CONCRETE COMPOSITION CONTAINING THE SAME**

**Patent number:** JP2000191356  
**Publication date:** 2000-07-11  
**Inventor:** AMETANI TOSHIHIKO; IKEDA AKIRA; IMAMURA JUN;  
KOBAYASHI ATSUSHI; SAITO MASARU; WERNHER  
M DANZINGER; TOMOYOSE SATORU  
**Applicant:** NIPPON SHIIKA KK  
**Classification:**  
**- international:** **C04B24/26; C04B24/28; C04B24/32; C08F290/06;**  
**C04B24/00; C08F290/00;** (IPC1-7): C04B24/26;  
C08L33/06; C04B103/40  
**- european:** C04B24/26K; C04B24/26V; C04B24/28P; C04B24/32;  
C08F290/06  
**Application number:** JP19980376862 19981225  
**Priority number(s):** JP19980376862 19981225

**Also published as:**

 EP1184353 (A1)  
 WO0039045 (A1)  
 US6680348 (B1)  
 EP1184353 (B1)  
 DE69923711T (T2)

more &gt;&gt;

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000191356**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a cement dispersant which satisfies water reducing performance, slump flow retentivity and strength exhibiting property by mixing the adduct compound of a polyamide polyamine with a alkylene oxide, (meth)acrylic salt, and (meth)acrylic esters of polyethylene glycols in a specific ratio. **SOLUTION:** The cement dispersant is based on a water-soluble amphoteric copolymer obtained by copolymerizing 10-40 wt.% polyamide polyamine or its alkylene oxide adduct (A), 10-40 wt.% (meth)acrylic acid or its salt (B) represented by formula I (where R is H or methyl; and M is H, an alkali metal, ammonium or an alkanolammonium) and 50-80 wt.% polyalkylene glycol ester of (meth)acrylic acid (C) represented by formula II [where R' is H or methyl; R1 is a 2-4C alkylene; R2 is H or a 1-4C alkyl; and (m) is 1-100].

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

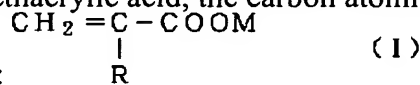
---

CLAIMS

---

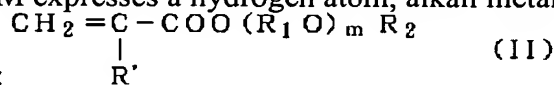
(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The compound (compound A) to which the carbon atomic number 2 thru/or 0-8 mols of alkylene oxide of 4 were made to add to 1Eq of amino residue of the poly AMAIDO polyamine to which condensation of the 0.05-0.18 mols of the ester with 1.0 mols of polyalkylene polyamine, a dibasic acid or a dibasic acid, the carbon atomic number 1, 0.8-0.95 mols of ester with the lower alcohol of 4 and an acrylic acid, a methacrylic acid, an acrylic acid or a methacrylic acid, the carbon atomic number 1, or the lower



alcohol of 4 was carried out, and degree type I :

It is [ the compound (compound B) expressed with (R expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and M expresses a hydrogen atom, alkali metal, ammonium, or alkanol ammonium), and ] the



degree type II. :

(R' expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R1 expresses the carbon atomic number 2 thru/or the alkylene group of 4.) R2 A hydrogen atom or the carbon atomic number 1 thru/or the alkyl group of 4 are expressed. and m -- the integer of 1 thru/or 100 -- expressing -- the cement dispersing agent characterized by using as a principal component C= 10 - 40 % of the weight [ of compound A:compound B:compounds ] : 10 - 40 % of the weight : 50 - 80% of the weight of the water-soluble both-sexes mold copolymer which came out of comparatively, and which carried out copolymerization for the compound (compound C) expressed.

[Claim 2] The cement dispersing agent according to claim 1 blended with a super-high performance concrete constituent.

[Claim 3] The concrete constituent characterized by containing a cement dispersing agent according to claim 1.

[Claim 4] The concrete constituent according to claim 3 which is an object for super-high performance concrete.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the concrete constituent containing a cement dispersing agent and this dispersant. In more detail, this invention is excellent in the dispersion effect and durability of a cement particle, by that cause, since [ that water reducing nature is large ] the durability of a slump flow is long, it is excellent in workability, and it relates to concrete constituents, such as a super-high performance concrete constituent with which the manifestation on the strength after hardening contains a good cement dispersing agent especially the cement dispersing agent suitable for super-high performance concrete, and this dispersant.

[0002]

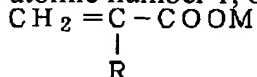
[Description of the Prior Art] Conventionally, as a cement dispersing agent, polycarboxylic acid system dispersants, such as a copolymer of poly melamine sulfonate, lignin sulfonate, an olefin, and a maleic acid, etc. have been used. However, a problem is not only in the durability of the effectiveness represented with these compounds by the durability of a slump flow, but the problem was in the use to current and future super-high performance concrete. In order to solve these problems, the cement dispersing agent of the polycarboxylic acid system new type which introduced the nonionic radical is proposed positively. For example, the copolymer of acrylate, an acrylic (meta) sulfonate, the mono-acrylic ester of a polyethylene glycol alkyl ether, or the mono-acrylic ester of polypropylene-glycol alkyl ether is indicated by JP,1-226757,A (meta). However, when blending it and using it as concrete, there was still nothing that satisfies all, such as water reducing nature, the durability of a slump flow, and on-the-strength manifestation nature, in the old cement dispersing agent which contains the thing of an indication in this official report. Therefore, this industry has the strong request to a cement dispersing agent applicable also to super-high performance concrete which satisfies water reducing nature, the durability of a slump flow, on-the-strength manifestation nature, etc.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Let it be a technical problem to offer the concrete constituent which this invention is made in consideration of such a situation, and solves the trouble which the conventional cement dispersing agent has, namely, contains the cement dispersing agent and this dispersant with which are satisfied of all of water reducing nature, the durability of a slump flow, on-the-strength manifestation nature, etc.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention person completed a header and this invention for the copolymer which consists of an organic substance of three specific components doing desired effectiveness so, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, this invention is [ the compound (compound A) to which the carbon atomic number 2 thru/or 0-8 mols of alkylene oxide of 4 were made to add to 1Eq of amino residue of the poly AMAIDO polyamine to which condensation of the 0.05-0.18 mols of the ester with 1.0 mols of polyalkylene polyamine, a dibasic acid or a dibasic acid, the carbon atomic number 1, 0.8-0.95 mols of ester with the lower alcohol of 4 and an acrylic acid, a methacrylic acid, an acrylic acid or a methacrylic acid, the carbon atomic number 1, or the lower alcohol of 4 be carried out ] the degree type I. :

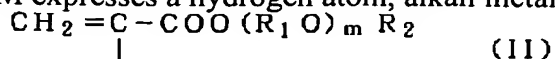


(1)

It is [ the compound (compound B) expressed with (R expresses a hydrogen atom or a methyl group among



a formula, and M expresses a hydrogen atom, alkali metal, ammonium, or alkanol ammonium), and ] the



degree type II. :

(R' expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R1 expresses the carbon atomic number 2 thru/or the alkylene group of 4.) R2 A hydrogen atom or the carbon atomic number 1 thru/or the alkyl group of 4 are expressed. and m -- the integer of 1 thru/or 100 -- expressing -- the compound (compound C) expressed compound A: -- compound B: -- it is related with the cement dispersing agent characterized by using as a principal component C= 10 - 40 % of the weight [ of compounds ] : 10 - 40 % of the weight : 50 - 80% of the weight of the water-soluble both-sexes mold copolymer which came out of comparatively, and which carried out copolymerization. This invention relates especially to the cement dispersing agent of above-mentioned this invention blended with a super-high performance concrete constituent again. In addition, the cement dispersing agent of this invention can be used with the combination technique of the usual concrete also in the use field of a general-purpose high-performance AE water-reducing agent. Furthermore, this invention relates to the concrete constituent characterized by containing the cement dispersing agent of above-mentioned this invention, and this concrete constituent that is an object for super-high performance concrete especially. In addition, although it sets on these specifications, "super-high performance concrete" means what is generally used and understood in the field concerned and a fairly wide range thing is included for example, equivalent to the former, even when there is little amount of the water used compared with the conventional concrete -- it is -- carrying out -- what shows higher reinforcement -- The freshly mixed concrete which has the workability to which it does not cause trouble to anticipated use 20% or less even if water / binder ratio is especially more specifically about 12% is obtained, and it is 2 150Ns/mm after hardening. The above compressive strength is shown.

[0005] The compound A used in this invention is the compound which made the poly AMAIDO polyamine to which condensation of the ester (compound c) with polyalkylene polyamine (compound a), a dibasic acid or a dibasic acid, the carbon atomic number 1, ester (compound b) with the lower alcohol of 4 and an acrylic acid, a methacrylic acid, an acrylic acid or a methacrylic acid, the carbon atomic number 1, or the lower alcohol of 4 was carried out at a specific rate carry out the amount addition of specification of the alkylene oxide (compound d), as described above. As polyalkylene polyamine of Compound a, although diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenehexamine, dipropylenetriamine, a tripropylene tetramine, tetrapropylene pentamine, etc. can be mentioned, diethylenetriamine, triethylenetetramine, etc. are desirable from the point of effectiveness and economical efficiency. As the dibasic acid of Compound b and its carbon atomic number 1 thru/or lower alcohol ester of 4, a malonic acid, a succinic acid, a fumaric acid, a maleic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a phthalic acid, an azelaic acid, sebacic acid or these carbon atomic numbers 1 thru/or the lower alcohol of 4, for example, a methanol, ethanol, propanol, a butanol, or when it exists, ester with those isomers can be mentioned. The point of effectiveness and economical efficiency to an adipic acid is the most desirable also in it. As the acrylic acid of Compound c or a methacrylic acid and its carbon atomic number 1 thru/or lower alcohol ester of 4, an acrylic acid, a methacrylic acid, a methyl acrylate, a methyl methacrylate, an ethyl acrylate, ethyl methacrylate, acrylic-acid propyl, methacrylic-acid propyl, butyl acrylate, methacrylic-acid butyl, etc. are mentioned. The poly AMAIDO polyamine which consists of three components of the above-mentioned compounds a, b, and c can be easily obtained with a well-known condensation polymerization technique. Moreover, the carbon atomic number 2 thru/or the alkylene oxide of 4 which is the compound d made to add to the amino residue of poly AMAIDO polyamine is ethyleneoxide, propylene oxide, or butylene oxide. These alkylene oxide may use two or more sorts together, using only one kind.

[0006] In manufacture of poly AMAIDO polyamine, i.e., the condensation polymerization reaction of Compounds a, b, and c, condensation polymerization of Compound a and the compound b is carried out first, and the two-step reacting method add the compound c which is a monobasic acid to after an appropriate time, and make condensation polymerization continue further, or the package reacting method mix Compounds a, b, and c from the beginning to coincidence, and make condensation polymerization perform is. However, since this condensation polymerization reaction, i.e., an AMAIDO-ized reaction, advances in parallel to AMAIDO exchange reaction even if it uses which approach, the acrylic-acid residue or methacrylic-acid residue which finally originates in Compound c will be located in the end of the poly AMAIDO chain, and may consider that the same result is given.

[0007] Next, the reaction mole ratio of the three above-mentioned component which constitutes poly AMAIDO polyamine is explained. The reaction ratio of Compound b (a dibasic acid or its ester) to compound a (polyalkylene polyamine) 1 mol is 0.8 to 0.95 mols. The condensation polymerization object of Compound a and Compound b made to react by the mole ratio of this range is average (four mols of five mols [ of polyalkylene polyamine ] : dibasic acids). - (19 mols of 20 mols [ of polyalkylene polyamine ] : dibasic acids) Becoming poly AMAIDO which has the chain length of the fixed range constituted by condensation polymerization, the dispersant obtained from this using this demonstrates high water reducing nature and the durability of a slump flow. When the chain length of this poly AMAIDO is shorter than this, in the dispersant obtained using it (when the above-mentioned reaction ratio is less than 0.8 mols), the holdout of a slump flow falls extremely. When chain length is longer than this, water reducing nature falls considerably and is not desirable (when the above-mentioned reaction ratio exceeds 0.95 mols).

[0008] Although the poly AMAIDO polyamine concerning this invention has the acrylic-acid residue or methacrylic-acid residue of 0.25 [the case of a:b:c=1.0:0.8:0.05 (mol)] to 3.6 mols [the case of a:b:c=1.0:0.95:0.18 (mol)], the desirable range is 0.5 to 2.0 mol from the field of effectiveness. [ per molecule ] When this value is less than 0.25 mols, the rate that the compound A obtained from now on is included in the last copolymer falls (for example, when it is a:b=1.0:0.8 and the quantitative ratio of Compound c to Compound a is less than 0.05), and the engine performance as a cement dispersing agent is reduced remarkably. On the other hand, if 3.6 mols are exceeded, a copolymer will take the three-dimensional structure too much, and sufficient effectiveness will not be acquired (for example, when it is a:b=1.0:0.95 and the quantitative ratio of Compound c to Compound a exceeds 0.18).

[0009] The amount of the alkylene oxide made to add to poly AMAIDO polyamine is 0-8 mols to 1Eq of amino residue of poly AMAIDO polyamine. Since the molecular weight of compound A will become large if eight mols are exceeded, the cation equivalent falls, and sufficient effectiveness as a both-sexes mold polymer of this invention is not acquired. addition of the above-mentioned alkylene oxide is performed in this invention -- desirable -- the amount -- desirable -- 1Eq of amino residue of poly AMAIDO polyamine -- receiving -- 0.5-6.0 -- it is 1.0-5.5 especially preferably.

[0010] Although the compound B used in this invention can mention an acrylic acid, methacrylic acids or those sodium, a potassium, ammonium, monoethanolamine, diethanolamine, or triethanolamine salts, a field to the sodium and ammonium salt of the engine performance and economical efficiency are desirable.

[0011] As for the compound C used in this invention, a mono-acrylic acid or mono-methacrylic ester of the methacrylic ester of for example, a methoxy polyethylene glycol or acrylic ester, the methacrylic ester of an ethoxy polyethylene glycol or acrylic ester, the methacrylic ester of a methoxy polyethylene glycol / polypropylene-glycol copolymer or acrylic ester, and a polyethylene glycol etc. is mentioned.

[0012] Manufacture of the water-soluble both-sexes mold copolymer in this invention may be conventionally carried out easily by the well-known approach using compound A, Compound B, and Compound C. The compound-A:compound [ in / here / the above-mentioned copolymer of this invention ] B: The range of the copolymerization rate of Compound C is 10-40:10-40:50-80, and it is suitably chosen so that the sum total may be set to 100 on the basis of weight. This effectiveness it is described below that is out of range is not acquired. Thus, the water-soluble both-sexes mold copolymer in obtained this invention can demonstrate the engine performance which was not obtained in the cement dispersing agent as which the water reducing nature which was extremely excellent as a cement dispersing agent, and the durability of a slump flow have the description of being long, are conventionally used, and are proposed again. Although it is thought that such effectiveness is brought about by having the nonionic hydrophilic radical which consists of the carboxyl group in the molecular structure of a copolymer (anionic radical), a polyalkylene poly AMAIDO radical (cationic radical), and an alkoxy polyalkylene glycol radical, using the copolymer which has such specific structure makes the basis of this invention. It can be said that it is a surprising thing to do so the remarkable effectiveness which the copolymer which has the cationic radical which has the especially aforementioned specific AMAIDO radical is not proposed until now, and moreover could not be predicted. In addition, although the technique of an indication is in JP,7-33496,A as an example which incorporated poly AMAIDO polyamine as a copolymer component for cement dispersing agents The copolymer using the poly AMAIDO polyamine of the range specified in this technique At 30% or less, a limitation has the water / cement ratio of concrete, or water / binder ratio in respect of water reducing nature, the durability of a slump flow, hardenability, etc., and neither outstanding water reducing nature like this invention nor the holdout of a slump flow is acquired.

[0013] In order to distribute the matter with which it was plus electrified by front faces, such as a cement particle, generally and to make a fluidity \*\*\*\* by mediation of little water, it is known that use of the

polymer system compound which has many anionic radicals in a molecule as a dispersant is effective. As for the polymer to which the anion part of a polymer stuck to the particle, and neutralized the plus charge, and it stuck further, it is well-known that a good dispersed system is acquired according to the electric repulsive force of a minus charge, and generally it is also argued that the fluidity of a dispersed system becomes good, so that the electric repulsive force committed between particles is strong. For example, it is clear that the sulfonic group whose beta-naphthalene sulfonic acid formalin condensate etc. is an anionic radical, and the carboxyl group whose salt and sodium polyacrylate of a low-grade alpha olefin / maleic-anhydride copolymer are an anionic radical are acting. Moreover, it is said that a carboxyl group and a bulky alkoxy polyalkylene glycol radical act between particles, and an acrylic acid (meta) / alkoxy poly ethoxy (meta) acrylate copolymer can demonstrate distribution and a fluidity. However, with the compound of these former, like super-high performance concrete, when there is little amount of water, a limitation is looked at by the convection effect, and the present condition is that the problem of the holdout of a slump flow is unsolvable. Moreover, although carrying out superfluous addition is also considered in order to acquire an early fluidity, possibility that coagulation will become extremely slow in this case, and hardening will become poor is high, and out of the question as concrete for the structures.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Although this invention persons came to discover the copolymer concerning this invention which easily endures the engine performance of a compound conventionally as a result of repeating the research on many copolymers, the elucidation is tried about the mechanism now. The Pori carboxyl group of the water-soluble both-sexes mold copolymer concerning this invention was considered to participate in neutralization of the charge of a cement particle, and the electric repulsive force between particles, the amount of [ which has the specific AMAIDO radical of this invention ] cationic base carried out a certain charge corrective operation, and it is guessed that the end hydroxyl group of the poly AMAIDO polyamine radical has influenced the holdout of a slump flow greatly. Moreover, it is guessed that the carboxyl group, alkoxy polyalkylene glycol radical, and the poly AMAIDO polyamine radical which constitute the compound of this invention are fully bearing the role which achieves good effectiveness in a dispersed system to each, and a synergism works and they demonstrate fast effectiveness among these.

[0015] Although the addition changes according to the combination conditions in which the cement dispersing agent which consists of a water-soluble both-sexes mold copolymer of this invention included the ingredient of concrete, it is usually added about 0.1 to 1.5% by solid content conversion to cement. That is, in order to acquire water reducing nature and slump flow holdout, it is so good that there are many additions, but if many [ too ], in the lifting worst, it will become poor hardening about coagulation delay. The approach of using it is the same as the case of a common cement dispersing agent, and carries out undiluted solution addition at the time of concrete kneading, or is beforehand diluted and added in kneading water. Or it may add, after kneading concrete or mortar, and you may knead to homogeneity again. This invention also offers the concrete constituent containing the cement dispersing agent of above-mentioned this invention. Here, components other than a cement dispersing agent are components for concrete of common use conventionally, and can mention the aggregates, i.e., a fine aggregate, such as cement, for example, ordinary portland cement, high-early-strength Portland cement, the low fever and moderate heat Portland cement, or Portland blast furnace cement, and coarse aggregate, a chemical admixture, for example, silica fume, calcium-carbonate powder, slag powder, an expansive additive, and water. Moreover, it cannot be overemphasized that the dispersant of common use of those other than the dispersant of this invention, a water reducing agent, an air entraining agent, a defoaming agent, etc. can be blended suitably. The blending ratio of coal of each [ these ] component may be easily determined according to the selected class and the selected purpose of using a component.

[0016]

[Example] Next, although this invention is explained in more detail based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0017] I. Diethylenetriamine 103g (1.0 mols) and 125g (0.86 mols) of adipic acids are taught to the reaction container with synthetic example 1 stirrer of a water-soluble both-sexes mold copolymer, and stirring mixing is carried out under the nitrogen-gas-atmosphere mind by installation of nitrogen. It was made to react for 20 hours, carrying out a temperature up and removing the water of the resultant accompanying condensation polymerization until it becomes 150 degrees C until the acid number was set to 18. Next, hydroquinone methyl ether 0.3g and 12.3g (0.14 mols) of methacrylic acids were prepared, and it was made to react at this temperature (150 degrees C) for 10 hours. This obtained poly AMAIDO polyamine 209g (melting point of 110 degrees C, acid number 19) with a total of 32g of reaction distillate water. The

temperature up was carried out until it dissolved this poly AMAIDO polyamine whole quantity in 503g of water and became the temperature of 50 degrees C. Ethyleneoxide 127g (it is 2.0 mols to the total amino residue including the unreacted amino group) was serially introduced over 2 hours at this temperature (50 degrees C), and aging of 2 hours was performed. This obtained compound A-1 (40% of solid content) 839g of this invention. Next, 1270g of water was taught to the reaction container with a stirrer, nitrogen was introduced, the inside of a synthetic system was made into nitrogen-gas-atmosphere mind, and the temperature up was carried out until it became the temperature of 90 degrees C. Compound A -1 Moreover, 500g, 200g (compound B) of methacrylic-acid sodium salt And methoxy polyethylene-glycol mono-methacrylate 600g mixture (when solid content is expressed with a weight ratio, they are a total of 100 weight sections at the rate of compound A / compound B / compound C=20 weight section / 20 weight section / 60 weight section), and 400g of 5% thioglycolic acid ammonium water solutions, (Compound C, molecular weight 2000) 3 liquid of 400g of ammonium persulfate water solutions was dropped over 2 hours at coincidence into the synthetic system 5%. 100g of ammonium persulfate water solutions was dropped over 30 minutes 5 more% after dropping termination, aging was performed after that for 2 hours, and 3470g (example 1) of water-soluble both-sexes mold copolymers was obtained. The weight average molecular weight of this copolymer (example 1) was the copolymer of 32000 by the GPC determination of molecular weight. In addition, it gets down with following one, and comes out, and the Measuring condition is a certain :column:OHPak SB-802HQ, OHPak SB-803HQ, and OHPak SB-804HQ (Showa Denko make). eluate: -- the ratio of 50mM sodium-nitrate water solution and an acetonitrile -- 80:20 detector: -- differential refractometer calibration-curve: -- a polyethylene glycol.

[0018] The compound A -two to A-7 which is a PORIAMAIDO polyamine alkylene oxide addition product was obtained by the same approach as an example 1 using the starting material shown in two to example 9 table 1. Moreover, copolymerization was performed by the same approach as an example 1 using the compound A, Compound B, and Compound C which are shown in Table 2, and the water-soluble both-sexes mold copolymer (examples 2-9) was obtained (however, the obtained copolymer adjusted moisture so that it might become 30% of solid content).

[0019]

[Table 1]

Synthetic example \*1 of compound A -one to A-7 ----- compound A A-1 A-2 A-3 A-4 A-5 A-6 A-7 ----- (a) DETA\*2 1.00 1.00 1.00 -- 1.00 1.00 TETA\*3 -- - 1.00 1.00- - (b) adipic acid 0.86 0.91 0.83 0.88 0.91 0.800.88 Middle condensate acid-number \*4 18 19 15 20 20 21 18 (c) acrylic acid - 0.09 - 0.14 0.10 - 0.10 A methacrylic acid 0.14 -0.17 -- 0.16 - Last condensate acid-number \*5 19 19 17 19 21 20 17 (d) ethyleneoxide 2.0 2.0 5.0 3.0 2.0 1.0 3.0 propylene oxide - 2.0 - 1.0 - 2.0 - ----- \*1 Component (a) - (d) used in order to manufacture the compound A in a table is equivalent to above-mentioned compound a-d, and each numeric value expresses a configuration mole ratio.

\*2 Diethylenetriamine \*3 Triethylenetetramine \*4 Acid-number \*5 of the condensate (middle condensate) of Compound a and Compound b The acid number of the condensate (the last condensate) of Compound a, Compound b, and Compound c [0020]

[Table 2]

An example one to 9\*1 ----- An example number 1 2 3 4 5 6 7 8 9 -----  
----- Compound A A-1 20 ----- A-2 - 20 ----- A-3 - 15 ----- A-4 - 30- - 25 -  
A-5 - - - 25- - 13 A-6 - - - 33- - A-7 - - - 20- - compound B Acrylic-acid Na - 20 27 - 12 - - An  
acrylic acid NH4 - - - - 15 - - Methacrylic-acid Na 20 - - 15 20 - 20 14 compound C C-1\*2 - 60 - - - -  
C-2\*3 - - 55 - - - C-3\*4 - - 58 - - - 55 - C-4\*5 60 - - 55 - - - C-5\*6 - - - 55 - 73 C-6\*7 - - - - 65  
- - Weighted mean of a ----- copolymer 32.0 35.1 42.5 35.3 37.5 30.7 47.2  
44.238.5 molecular weight (x103)

----- \*1 The value of the compound A in a table - C is the configuration weight section on the basis of solid content.

\*2 Methoxy polyethylene-glycol acrylate (molecular weight 400)

\*3 Methoxy polyethylene-glycol methacrylate (molecular weight 1000)

\*4 Methoxy polyethylene-glycol acrylate (molecular weight 2000)

\*5 Methoxy polyethylene-glycol methacrylate (molecular weight 2000)

\*6 Propoxy polyethylene-glycol acrylate (molecular weight 3000)

\*7 Methoxy polyethylene-glycol methacrylate (molecular weight 3000)

[0021] The condensation compound was compounded like the approach of showing the reaction rate of the

example 1 of a comparison - 4 polyalkylene polyamine, a dibasic acid, and (meta) an acrylic acid in an example 1 except for having presupposed that this invention is out of range (compound A' - 1 - compound A' - 4). This synthetic example is shown in Table 3. Subsequently, such compound A' - 1-A' - Copolymerization of Compound B and the compound C was carried out to 4, and the water-soluble both-sexes mold copolymer (examples 1-6 of a comparison) was obtained. The synthetic example is shown in Table 4.

[0022]

[Table 3]

Compound A' - 1-A' - Synthetic example \*1 of 4 (comparison compound) -----

comparison compound A' A' - One A' - 2 A' - Three A' - 4 ----- (a) DETA\*2 1.00 1.00 - 1.00 TETA\*3 - - 1.00 - (b) adipic acid 0.60 0.80 0.70 0.97 Middle condensate acid-number \*4 18 19 20 23 (c) methacrylic acid 0.75 0.50 0.50 0.04 Last condensate acid-number \*5 17 18 18 25 (d) ethyleneoxide 2.0 5.0 3.0 2.0 ----- \*1 Component (a) - (d) used in order to manufacture compound A' in a table is equivalent to above-mentioned compound a-d, and each numeric value expresses a configuration mole ratio.

\*2 Diethylenetriamine \*3 Triethylenetetramine \*4 Acid-number \*5 of the condensate (middle condensate) of Compound a and Compound b The acid number of the condensate (the last condensate) of Compound a, Compound b, and Compound c [0023]

[Table 4]

The example one to 6\*1 of a comparison ----- The example number of a comparison 1 2 3 4 5 6 ----- Compound A' A' - 1 20 - - - - A' - 2 - 15 - - - - A' - 3 - 15 - - - - A' - 4 - 20 - - compound B Methacrylic-acid Na 20 25 25 25 40 35 compound C C-1\*2 60 - - - - C-2\*3 - - 60 - 60 - C-3\*4 - 60 - - - - C-4\*5 - - 55 Weighted mean of a -65 ----- copolymer 47.3 49.7 39.5 40.5 42.5 38.7 molecular weight (x103)

----- \*1 It is the compound A [in a table], and value of Compound B and Compound C configuration-weight section on the basis of solid content.

\*2 Methoxy polyethylene-glycol acrylate (molecular weight 400)

\*3 Methoxy polyethylene-glycol methacrylate (molecular weight 1000)

\*4 Methoxy polyethylene-glycol acrylate (molecular weight 2000)

\*5 Methoxy polyethylene-glycol methacrylate (molecular weight 2000)

[0024] the example of an evaluation exam of the water-soluble both-sexes mold copolymer in example of II. trial 1:super-high performance concrete -- as super-high performance concrete -- " -- that from which it is shown for 2 hours after freshly-mixed-concrete manufacture, without carrying out segregation of the slump flow 60cm or more, and coagulation begins within 24 hours -- it is -- the compressive strength on the 91st -- 150N/mm2 -- the above -- " -- it examined for the thing. Here, water / binder ratio examined the water-soluble both-sexes mold copolymer using the concrete combination shown in Table 5 under 16% and 12% of conditions, using silica fume as powder used together with cement (both are collectively called a binder). After \*\*\*\*\* of concrete used the 50l. compulsion 2 shaft kneading mixer, added the water which dissolved cement, silica fume, a fine aggregate, coarse aggregate, and the water-soluble both-sexes mold copolymer cement dispersing agent of 1/2 amount and kneaded it for 60 seconds, it added the water-soluble remaining both-sexes mold copolymer, and kneaded it for 150 seconds. The slump after concrete discharge, immediately after discharge, and of 1 hour and 2 hours after, the slump flow, and the quality of an appearance were measured, and it investigated whether it would be left in a 20-degree C thermostatic chamber, and coagulation would start within predetermined time, and the compressive strength of 91 days after was also collectively measured to the pan. A slump is JIS. A-1101 and a slump flow are JASS5-T503, and compressive strength is JIS. It measured according to A-1108. In addition, the addition to the binder of a water-soluble both-sexes mold copolymer was determined that the next slump flow is set to about 65cm, and even if it increased the addition like the examples 5 and 6 of a comparison of Table 6, and the examples 3 and 4 of a comparison of Table 7, when it was reaching the ceiling, it examined with the addition of 65cm or less. The slump flow 60cm or more whose water / binder ratio the good concrete of a condition is obtained also under 16% and conditions with extremely little amount of water, and are the standards of workability has secured the water-soluble both-sexes mold copolymer of examples 1-9 for 2 hours or more so that clearly from the result shown in Table 6. Since coagulation started within [in 24 more hours], it was completely satisfactory also to hardening. Although the water / binder ratio far beyond the common sense of concrete engineering showed the test result in 12% in Table 7, the slump flow 60cm or more which the good concrete of a condition is obtained with the water-soluble both-sexes mold copolymer of this invention, and



serves as a standard of workability was acquired for 2 hours or more. Since coagulation started within [ in 24 more hours ], it is completely satisfactory also to hardening and it became clear that the contribution to the concrete engineering of the water-soluble both-sexes mold copolymer by this invention is great.

[0025]

[Table 5]

Combination of concrete (unit: kg/m<sup>3</sup>)

----- combination number Combination -1 Combination -2 ----- W/B  
(%) 16.0 12.0 Water \*1 140 150 Cement \*2 788 1125 Silica fume \*3 88 125 Fine aggregate \*4 529 381  
Coarse aggregate \*5 970 765 ----- \*1 Tap water \*2 combination -1 -- moderate heat  
Portland cement (specific gravity 3.21)

By combination -2, it is low-ferver Portland cement (specific gravity 3.22).

\*3 Micro silica (product made from ERUKEMU) (specific gravity 2.20)

\*4 The inland sand from Kimitsu (specific gravity 2.63)

\*5 The crushed stone from Kudamatsu-shi (specific gravity 2.74)

[0026]

[Table 6]

Concrete test result [a case [ it used the concrete combination -1 (W/B=16%) ]]

----- Trial Copolymerization Addition (Slump cm) \*2 Slump (flow cm) \*2 number  
Body number Amount \*1 Immediately after 1 hour 2 hours Immediately after 1 hour 2 hours -----  
----- 1 Example 1 0.90 >=25 >=25 >=25 66.0 64.5 62.5 2 An example 2 1.00 >=25 >=25 >=25  
65.0 63.0 61.5 3 Example 3 1.10 >=25 >=25 >=25 64.0 62.0 60.5 4 Example 4 1.10 >=25 >=25 >=25 65.5  
64.5 63.5 5 An example 5 0.90 >=25 >=25 >=25 65.5 63.5 61.5 6 example 6 0.90 >=25 >=25 >=25 66.0  
64.0 61.5 7 Example 7 0.90 >=25 >=25 >=25 65.5 63.5 62.5 8 An example 8 1.10 >=25 >=25 >=25 65.0 64.5  
63.0 9 Example 9 0.90 >=25 >=25 >=25 66.5 63.5 60.0 10 Example 1 of a comparison 1.50 >=25 >=25 21  
65.5 53.0 36.0 11 Example 2 of a comparison 2.00 >=25 n. d. n. d. 63.5 n. d. n. d. 12 Example 3 of a  
comparison 1.80 >=25 19 12 62.0 34.5 24.5 13 Example 4 of a comparison 2.00 >=25 n. d. n. d. 63.5 n. d.  
n. d. 14 Example 5 of a comparison 2.50 15 n. d. n. d. 35.0 n. d. n. d. 15 Example 6 of a comparison 2.80 17 n. d.  
n. d. 36.0 n. d. n. d. ----- \*1 the addition (solid content) of the cement dispersing agent  
to a binder -- being shown -- a unit -- weight %.

\*2 Although all numeric values show the value of a slump or a slump flow (unit: cm), that it is with "n. d."  
means that separation of a fine aggregate and coarse aggregate was not able to measure greatly.

(Table 6 continuation)

----- Trial Copolymerization Appearance \*3 Coagulation \*4 Compressive strength number  
Body number (N/mm<sup>2</sup>) ----- 1 Example 1 O It is. 184 2 Example 2 O It is. 180 3 Example 3  
O It is. 182 4 Example 4 O It is. 178 5 Example 5 O It is. 185 6 Example 6 O It is and is 185. 7 Example 7 O  
It is. 173 8 Example 8 O It is. 180 9 Example 9 O \*\*\*\* 178 10 Example 1 of a comparison O \*\*\*\* 170 11  
Example 2 of a comparison xx It is. -12 Example of comparison 3 x Nothing 160 13 Example 4 of a  
comparison xx Make. -14 Example 5 of a comparison xx Make. -15 Example 6 of a comparison xx The  
condition of -less - ----- \*3 concrete shows by "xx" what has caused [ the good thing ] "x"  
and clear segregation for the thing liable to [ of "O", and a fine aggregate and coarse aggregate ] separation.  
\*4 that by which coagulation was started within 24 hours -- "-- it is -- " -- display what was not started "is  
nothing."

[0027]

[Table 7]

Concrete test result [a case [ it used the concrete combination -2 (W/B=12%) ]]

----- Trial Copolymerization Addition Slump (cm) Slump (flow cm) \*2 number  
Body number Amount \*1 Immediately after 1 hour 2 hours Immediately after 1 hour 2 hours -----  
----- 21 Example 1 2.50 >=25 >=25 >=25 64.5 62.5 60.0 22 An example 2 2.70 >=25 >=25 >=25  
66.0 63.0 60.5 23 example 4 2.50 >=25 >=25 >=25 64.0 62.0 60.5 24 example 5 2.75 >=25 >=25 >=25 65.0  
62.0 60.0 25 Example 1 of a comparison 3.50 >=25 >=25 >=25 64.5 59.0 42.0 26 Example 3 of a comparison  
4.00 18 11 4 28.5 22.5 -27 Example 4 of a comparison 4.50 16 8 2 26.0 - - ----- \*1  
the addition (solid content) of the cement dispersing agent to a binder -- being shown -- a unit -- weight %.  
\*2 Having stopped it, since the notation of "-" did not have semantics in measurement is shown.

(Table 7 continuation)

----- Trial Copolymerization Appearance \*3 Coagulation \*4 Compressive strength number  
Body number (N/mm<sup>2</sup>) ----- 21 Example 1 O It is. 172 22 Example 2 O It is. 175 23 Example

4 O It is. 16624 Example 5 O It is. 16525 Example 1 of a comparison x Nothing 16526 Example 3 of a comparison x nothing 14527 Example 4 of a comparison x nothing 130 ----- \*3 The condition of concrete shows visually what has uneven mixing of "O", and a fine aggregate and coarse aggregate for a good thing by "x."

\*4 that by which coagulation was started within 24 hours -- "-- it is -- " -- display what was not started "is nothing."

[0028] The example 2 of an III. trial: The water-soluble both-sexes mold copolymer of evaluation this invention of the water-soluble both-sexes mold copolymer as a high-performance AE water-reducing agent was examined in the use limitation of the amount of water of not only the object for super-high performance concrete but the concrete as a high-performance AE water-reducing agent specified to JIS-A6204, or the field beyond it. Here, water / cement ratio examined by making into the example 7 of a comparison the copolymer indicated by the example 1 of the water-soluble both-sexes mold copolymer of this invention, and JP,7-33496,A using the concrete combination shown in Table 8 under 28% of conditions. \*\*\*\*\* of concrete used the 50l. compulsion 2 shaft kneading mixer, added cement, a fine aggregate, coarse aggregate, and all the ingredients of the water which dissolved the trial-ed copolymer, and kneaded them for 90 seconds. It investigated whether the slump immediately after [ after discharging concrete ] discharge, and of 30 minutes and 1 hour after, a slump flow, and the quality of an appearance would be measured, it would be left in a 20-degree C thermostatic chamber, and the first train of coagulation would start within 10 hours. The water-soluble both-sexes mold copolymer obtained by this invention can be used only to super-high performance concrete suitable also for the use upper limit of the high-performance AE water-reducing agent specified to JIS-A6204, or the freshly mixed concrete in the field beyond it so that clearly from the result shown in Table 9. On the other hand, in both the examples 7 of a comparison in which compound A differs from the copolymer of this invention, the slump of 1 hour after and the slump flow fell extremely, the appearance was poor and, moreover, the problem was in hardening. The effectiveness by above-mentioned this invention is remarkable in extent which was not able to be predicted at all from the conventional technique of the field concerned.

[0029]

[Table 8]

Combination of concrete (unit: kg/m<sup>3</sup>)

----- A combination number Combination -3 ----- W/C (%) 28.0 Water \*1 165 Cement

\*2 590 Fine aggregate \*3 647 Coarse aggregate \*4 964----- \*1 Tap water \*2 Ordinary portland

cement of 3 brand equivalent combination (specific gravity 3.16)

\*3 The inland sand from Kimitsu (specific gravity 2.63)

\*4 The lime crushed stone from the Torigata crest (specific gravity 2.70)

[0030]

[Table 9]

Concrete test result (when the concrete combination -3 is used)

----- trial Copolymerization Addition Slump (cm) Slump flow (cm)

Number Body number Immediately after amount \*1 30 minutes 1 hour Immediately after 30 minutes 1 hour

----- 31 Example 1 0.40 >=25 >=25 >=25 63.0 64.0 61.532 Example 5 0.40 >=25

>=25 >=25 65.0 63.0 60.533 Example 7 of a comparison 0.60 >=25 >=25 19 66.0 54.0 35.0-----

----- \*1 the addition (solid content) of the cement dispersing agent to a binder -- being shown -- a unit -- weight %.

(Table 9 continuation)

----- trial Copolymerization Appearance \*2 Coagulation \*3 number Body number

----- 31 Example 1 O \*\*\*\* 32 Example 5 O \*\*\*\* 33 Example 7 of a comparison x nothing -----

----- \*2 The condition of concrete shows visually what has uneven mixing of "O", and a fine aggregate and coarse aggregate for a good thing by "x."

\*3 that by which coagulation was started within 10 hours -- "-- it is -- " -- display what was not started "is nothing."

[0031]

[Effect of the Invention] As indicated in the detail above, water reducing nature is very high, and the cement dispersing agent of this invention is very excellent in the holdout of a slump flow, and, of course, suitable especially as a cement dispersing agent for the usual concrete as a dispersant for the super-high performance concrete represented by hi-performance concrete. Moreover, the water-soluble above-mentioned both-sexes mold copolymer in this invention can be suitably used also as a high-performance AE water-reducing agent

etc. Since the concrete constituent of this invention with which the cement dispersing agent of this invention which has the property which was excellent in the above was blended has water reducing nature, slump flow durability, very good on-the-strength manifestation nature, etc., it excels in on-site workability. Thus, this invention offers the dispersant or water reducing agent for which it was anxious in the field concerned, and the contribution to the field concerned is great.

---

[Translation done.]